

2003年 8月 1日 15時27分
for IDS

U. S. & A.

NO. 4399 P. 16

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2) 平5-31759

⑬ Int. Cl.

G 21 F 9/30

識別記号

5 5 1 E

庁内整理番号

7156-2G

⑭ 公告 平成5年(1993)5月13日

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 放射能汚染金属の溶融除染方法

⑯ 特 願 昭59-147544

⑰ 公 開 昭61-26888

⑱ 出 願 昭59(1984)7月18日

⑲ 昭61(1986)2月6日

⑳ 発 明 者 宇 田 達 彦 茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

\textcircled{21} 発 明 者 伊 能 甫 茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

\textcircled{22} 発 明 者 三 浦 襄 茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

\textcircled{23} 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

\textcircled{24} 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

審査官 後藤 千恵子

公害防止関連技術

\textcircled{25} 参考文献 特開 昭59-28700(JP, A) 特公 平1-36919(JP, B2)

I

\textcircled{26} 特許請求の範囲

1 放射性物質で汚染した金属に塩基性無機酸化物と酸性無機酸化物とからなるスラグ剤を添加して加熱溶融し、前記放射性物質をスラグ中に包含させる放射性汚染金属の溶融除染方法において、前記塩基性無機酸化物はケイ酸であり、且つ塩基度が1から2の間にある組成の前記スラグ剤を用いることを特徴とする放射性汚染金属の溶融除染方法。

2 前記塩基性無機酸化物の一部または全部を無機ハロゲン化物に置き換え、双方の和によるの塩基度が1から2の間にある組成の前記スラグ剤を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射性汚染金属の溶融除染方法。

3 前記放射性物質で汚染した金属が、鉄もしくは鉄を含む合金であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射性汚染金属の溶融除染方法。

4 前記添加するスラグ剤は前記塩基性無機酸化物として少なくとも酸化カルシウムを含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射性汚

2

染金属の溶融除染方法。

5 前記酸性無機酸化物として更に酸化アルミニウムを含むことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の放射性汚染金属の溶融除染方法。

\textcircled{27} 発明の詳細な説明

【発明の利用分野】

本発明は、核燃料物質を取扱う原子力施設等で発生する放射性物質で汚染した金属にスラグ剤を添加して加熱溶融し、放射性物質をスラグ中に包含させる溶融除染法に係り、特に放射性物質がスラグへ移行する効率を最適にするスラグ剤組成を与えるのに好適な放射能汚染金属の溶融除染法に関する。

【発明の背景】

金属溶融除染法は、放射能で汚染した金属と共に無機酸化物を主体とするスラグ剤を添加し、加熱溶融して放射性物質をスラグ中に包含させ金属より分離回収する方式である。この方式の具体例を第1図により説明する。まず放射能としてウランで汚染した金属をルツボ1に入れ、さらに主にケイ酸(SiO_2)、カルシア(CaO)からなるスラ

(2)

特公 平 5-31759

3

グ剤を金属に対して10wt%以下で微量添加する。このルツボ1を汚染物飛散防止のためフィルタなどを設けて排ガス処理対策を施した密閉型電気炉2に納め、炉内をケミカルトラップ3を介して排気ポンプ4で真空排気したのち、不活性ガスボンベ5より不活性ガスを封入し一定圧力に制御する。次にヒーター6で加熱昇温して金属およびスラグ剤を溶融すると、ルツボ1内では比重差により溶融スラグ7と溶融金属8の2液層に分離し、この過程でスラグ中にウラン化合物が取り込まれる。

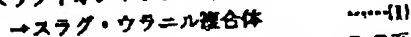
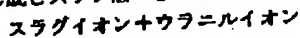
このような放射能汚染物質の溶融除染の過程で除染効果に最も関与しているものはスラグ剤である。従来、このスラグ剤を選定する上では特に最適化ははかれておらず、例えば鉄材に対しては、一般に金属精製線に用いられている SiO_2 - CaO - Al_2O_3 系スラグ剤や SiO_2 - CaO - Fe_2O_3 系スラグ剤に対して第3成分を加えてその除染効果の有無を評価していた。しかし、これではたとえ目標とする除染効果が得られたとしても、それが当該スラグ組成の中で最適な組成比であるのかに関しては不明であった。

【発明の目的】

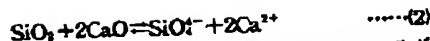
本発明は、添加するスラグ剤の放射能汚染物質の除染効果を最大限に引き上げるのに最適な放射能汚染物質の溶融除染法を提供することにある。

【発明の概要】

ウランなどの放射性物質で汚染した金属を溶解処理したとき、ウラン化合物が溶融金属中からスラグ層へ移行するメカニズムの一つとしてイオン反応を考えている。すなわち、溶融金属中で生成したウラニルイオン(UO_2^{2+})と、溶融スラグ中で生成したスラグイオンが溶融金属-スラグ界面で会合し、イオン反応でスラグ・ウラニル複合体を形成しスラグ層へ移行すると考える。



ここで代表的なスラグ剤として SiO_2 - CaO 系を例にとると、 CaO はイオン化傾向が高く、 $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$ に解離し易く、一方 SiO_2 は共有結合体が強く遊離した O^{2-} イオンをとり込み $\text{SiO}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-}$ となつて安定なイオン分子として存在し易いと言われている。以上の化学反応式で表わすと次のようになる。



ここでウラニルイオンの捕集に関与するスラグイオンが SiO_4^{4-} とする(1)式の反応で得られる複合体は次の生成物となる。



今、(3)式が除染に支配的であるとするなば、 SiO_4^{4-} イオンの生成量が多いほど除染効果は高いはずである。 SiO_2 - CaO 系スラグで混合比を色々変えた時、 CaO/SiO_2 モル比に対して一定量のスラグ中で生成する SiO_4^{4-} イオン生成量を計算すると、第2図に示す関係となる。図よりモル比が2のとき最大になることがわかる。

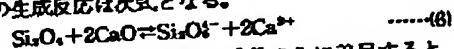
一般に、 CaO のごときイオン結合性の高い酸化物を塩基性酸化物、 SiO_2 のごとき共有結合性の高い酸化物を酸性酸化物と区別する。さらに厳密な規定法として、金属陽イオンと酸素陰イオンのそれぞれの原子価を Z^+ 、 Z^- とし、両イオン間距離を a (Å)とした時、両イオン間の引力 I を次式で表わし、 I の値で塩基性と酸性を区別する。

$$I = \frac{Z^+ \cdot Z^-}{a^2} = \frac{Z^+ \cdot Z^-}{a^2} \quad \text{----- (4)}$$

(4)式で I 値が1未満の無機酸化物を塩基性、1以上と大きい無機酸化物を酸性とする。代表例をあげると、 $\text{CaO}=0.7$ 、 $\text{SiO}_2=28$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3=1.9$ である。多成分系のスラグ剤において、スラグのイオンの性質を示す定義として塩基度が使われる。

$$\text{塩基度} = \frac{\text{塩基性無機酸化物 (モル数)}}{\text{酸性無機酸化物 (モル数)}} \quad \text{----- (5)}$$

第2図に示した CaO/SiO_2 モル比は(5)式で示す塩基度に対応しており、 SiO_4^{4-} イオンの生成量は塩基度2の時最大になることを示している。塩基度が1以下のとき SiO_4^{4-} イオンの絶対量が不足し Ca^{2+} や O^{2-} が過剰になる、一方、塩基度が3以上になると、 SiO_2 が過剰になり SiO_2 が重合して遷伏陰イオンとなつて挙動する。例えば SiO_2 が2分子重ると $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ となり、ケイ酸アニオンの生成反応は次式となる。



(6)式の場合 $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ の生成量のみに着目すると、塩基度が1のときに最大値を示す。従つて、上記スラグで重合体を含むケイ酸アニオンがウラン捕集反応に寄与しているとすれば、ケイ酸アニオンの生成量が最大になる塩基度2以下、1以上の範

(3)

特公 平 5-31759

5

図で除染効果が最大になると考えた方が妥当である。このような理論的な根拠のもとに代表的な酸性-塩基性混合酸化物 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ スラグ剤を用いて、ウラン化合物で汚染した鉄材の溶融試験を行った。その結果を第3図に示す。

第3図の実験条件は表面付着ウラン濃度500ppm相当、スラグ添加量は鉄材重量の10wt%、加熱温度約1650℃である。図より、塩基度1.5前後において除染係数は最大になることがわかる。ここで除染係数は(金属汚染ウラン量)/(除染後の金属中ウラン量)で求めた。

除染係数は理論的に導くことができ、(3)式における反応で生成した $\text{SiO}_2(\text{UO}_2)_2$ が除染反応に関与しているものとすれば除染係数DFは次式で表わすことができる。

$$\text{DF} = \frac{W_F}{W_M} \cdot \frac{(\% \text{SiO}_2(\text{UO}_2)_2)}{(\% \text{SiO}_2)} + 1 = \frac{W_F}{W_M} L + 1 \quad \cdots (7)$$

ここで、 W_F : スラグ剤の重量

W_M : 金属の重量

(%) : スラグ中の重量百分率、

(%) : 金属中の重量百分率、

L : 複合酸化物の分配率、を示す。

(7)式からDFはスラグ・ウラニルイオン複合体の分配率 L に依存することがわかる。しかし、一般的に L は被分配物質の濃度に依存するとされており、汚染物質であるウランの濃度に対して L は必ずしも一定値をとらない。一方、完全除染に最適な、十分なDF値を一概に規定することはできず、むしろより高いDF値が要求されるのみである。実際に低レベル汚染廃棄物を対象にした場合、表面汚染レベルで $10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$ 以下、濃度にして約100ppmと考えられるで、例えば鉄に付着したウラン濃度が100ppmとしたとき、一般廃材中のウラン濃度0.02ppmまで汚染するのに必要なDF値は 5×10^4 となる。この観点から第3図のグラフをみると、 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 系スラグを用いた場合には塩基度が1~2の間にあるスラグ剤を用いれば一応満足すべき除染効果が得られることがわかる。

一方、同じ塩基度範囲であつても、スラグ剤の構成成分が変わる除染係数も大きく変わる。例えば第3図からわかるように $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 系スラグを用いたときには、約1桁除染係数が悪く

6

なる。しかし、塩基度1~2の範囲に最適値が存在することにおいては、前記 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 系スラグを用いた場合と同様の傾向にある。このことは $\text{SiO}_2\text{--CaO}$ 系スラグを基本とした場合、塩基度1~2の範囲に除染効果が最大となる最適値が存在し、ウランの捕集機構から考察して予想したように、 SiO_4^{4-} イオンの生成量と除染効果はほぼ一致した傾向を示している。 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 系スラグ剤において、

10 Al_2O_3 を Fe_2O_3 に換えると総じて除染係数は高くないが、 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 系スラグ剤に第三成分を添加すると除染効果が向上する場合もある。表1に第三成分添加による除染係数向上の例を示す。表において、第三成分を添加したことによる除染係数向上の理由は二つ考えられる。一つは、塩基度がより最適な塩基度範囲である1~2の範囲に推移したため、他の理由は第三成分が固有の除染反応促進効果を有しているためである。従つて、最適なスラグ組成を選定する条件は、除染効果が本質的に高い種類のスラグ成分を用い、かつ最適な塩基度範囲になるように成分比を調整することにある。これによつて処理金属中のウラン濃度を原材中のウラン濃度と同等もしくはそれ以下にすることができる。

25 本発明者らは放射性物質で汚染した物質の除染係数を高め、最適な条件下で溶融除染が可能となるスラグ剤の選定方式を検討した。その結果、スラグ剤の塩基度が1から2の間の範囲、すなわち塩基性無機酸化物のスラグ中のモルパーセントが50から80の範囲にあり、残部がケイ酸を含む酸性無機酸化物である組成のスラグ剤を用いると除染条件を最適化しうることを、除染機構の推定と実験の結果から見出し、本発明を完成するに至つた。

30 すなわち、 $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ剤においては、第4図に示す三成分系図における図示範囲にあることが条件となる。この塩基度の範囲であればCaOを他の塩基性無機酸化物に、 SiO_2 や Al_2O_3 を他の酸性無機酸化物に変え、より高い除染効果を得ることも可能である。さらに、無機フッ化物を代表例とする無機ハロゲン化合物は、イオン化傾向が高く、重合したケイ酸の結合を切断し、結果的にケイ酸イオンを増大させる作用があつて除染効果を高める。無機ハロゲン化合物はイオ

(4)

特公 平 5-31759

7

ン結合性の高い傾向を示すので、塩基性酸化物と置き換えることが可能である。このため等モルのハロゲン化物和塩基性酸化物で置き換えても、ハロゲン化物を塩基性酸化物とみなして塩基度を計算し、その塩基度を1から2の範囲に調整すれば除染用スラグ剤として有効である。無機ハロゲン化物では特にフッ化物が有効である。

以上、溶融除染効果のみをわらったスラグ剤組成について述べてきたが、実際にはスラグ剤の融点もスラグ剤選定の条件になる。スラグ剤の融点は対象金属の融点に近く、かつ可能な限り低い方がよい。従って、第4図に示す SiO_2 - Al_2O_3 - CaO 系スラグ剤を例にとっても、塩基度が1~2の範囲にあつて、なおかつ融点が鉄の融点 1550°C よりも低い範囲はさらに限定を受ける。スラグの低融点化に対してはハロゲン化物を添加すると効果があり、除染効果を高めることと合ひまつて一部ハロゲン化物を添加することは有効である。

本発明における適用金属は鉄以外にステンレスを始めとする鉄合金および銅があげられる。

また、汚染核種としては、ウラン以外にプルトニウムなどの超ウラン元素およびその他の安定な酸化物形態を有する放射性元素があり、本発明はこれら放射性物質で汚染した金属の除染にも適用可能である。

〔発明の実施例〕

第1図に示す放射能汚染金属の溶融装置において、上述した操作手順に従つてウラン汚染金属の溶融処理を行つた。本実施例ではウラン汚染濃度500ppm相当を80%純鉄表面に塗布したのち、10wt%量の各種スラグ剤と共にルツボにおさめ、約 1650°C 加熱溶融後得られたインゴット中のウラ

表

No	金属	スラグ剤組成(mol%)	塩基度	除染係数
1	99.99%鉄	$42\text{SiO}_2-45\text{CaO}-13\text{Al}_2\text{O}_3$	0.82	2.5×10^3
2	"	$12\text{SiO}_2-61\text{CaO}-27\text{Al}_2\text{O}_3$	1.56	1.8×10^4
3	"	$11\text{SiO}_2-70\text{CaO}-19\text{Al}_2\text{O}_3$	2.33	2.8×10^3
4	"	$38\text{SiO}_2-41\text{CaO}-11\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{MgO}$	1.04	3.1×10^3
5	"	$38\text{SiO}_2-41\text{CaO}-11\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaF}_2$	1.04	3.7×10^3
6	"	$38\text{SiO}_2-41\text{CaO}-11\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{NiO}$	1.04	2.0×10^4

〔発明の効果〕

以上のように本発明によれば、溶融処理金属に

(5)

特公 平 5-31759

9

10

適したスラグ成分種、およびスラグの融点や処理後の金属の化学的性質等を調整するために添加するスラグ成分種を決めた後、スラグの塩基度が1.5前後の値になるような組成比に調整することによって最適な除染用スラグ剤を与えることができる。

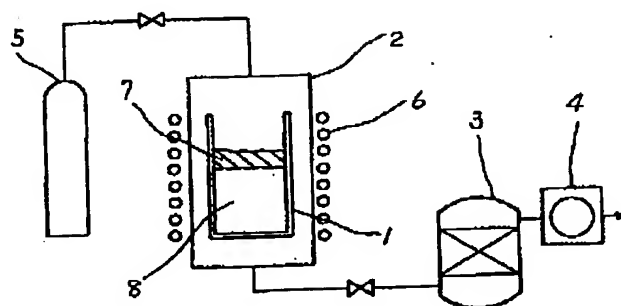
図面の簡単な説明

第1図は熔融処理装置のフロー図、第2図は SiO_2 -CaO系熔融スラグの塩基度と SiO_2 イオン

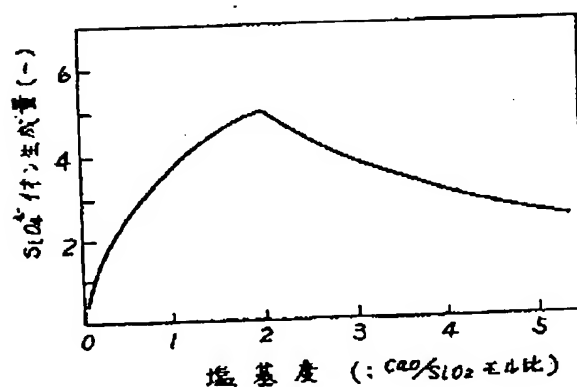
生成量(計算値)の関係図、第3図は塩基度と除染係数の関係図、第4図は SiO_2 - Al_2O_3 -CaO系スラグ剤における塩基度0.5~3の範囲の組成比を限定する図を示す。

1…ルツボ、2…密閉型電気炉、3…ケミカルトラップ、4…排気ポンプ、5…不活性ガスボンベ、6…ヒータ、7…熔融スラグ、8…熔融金属。

第 1 図



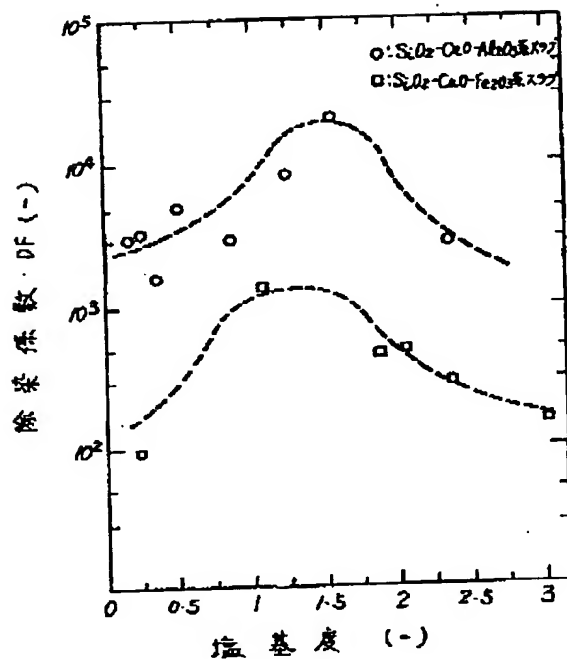
第 2 図



(6)

特公 平 5-31759

第 3 图



第 4 图

